4. Umsetzungen von Kupferiodid mit chiralen Kationen

Mit dem Ziel, chirale Iodocuprat(I)-Verbindungen herzustellen, wurde Kupferiodid mit den in Kapitel 3 beschriebenen Kationen in enantiomerenreiner und racemischer Form umgesetzt:

- (1-Phenyl-ethyl)-trimethylammoniumiodid (C₁₁H₁₈NI)
- (1-Cyclohexyl-ethyl)-trimethylammoniumiodid (C₁₁H₂₄NI)
- (2-Hydroxy-1-methyl-2-phenyl-ethyl)-trimethylammoniumiodid (C₁₂H₂₀NOI)
- (1-(1-Naphthyl)-ethyl)-trimethylammoniumiodid (C₁₅H₂₂NI)

Das größte Problem bei der Strukturaufklärung der chiralen Verbindungen stellt die Kristallisation dar. Sowohl in den racemischen als auch in den enantiomerenreinen Ansätzen konnten häufig keine bzw. keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden. Auch die Variation des Lösungsmittels oder der Kristallisationsmethoden konnte dabei die Qualität der wenigen gewonnenen Kristalle nicht deutlich verbessern. Es konnten nur in einigen Fällen sehr kleine, häufig mit kleineren Aufwachsungen versehene Kristalle isoliert werden, so daß die Qualität der Intensitäts-Messungen nur in wenigen Fällen für eine anschließende Strukturlösung und -verfeinerung ausreichend war. Die Neigung zur Verwachsung und Verzwillingung der Produkte erschwerte die Strukturanalysen erheblich. Diese schlechte Kristallisationsneigung von chiralen Molekül-Verbindungen oder Ionenpaaren, bei denen mindestens ein Partner chiral ist, ist ein bekanntes Phänomen^[59a]. Wie Untersuchungen der Kristallbildung und -gualität von solchen Verbindungen zeigen, kann man die Oberfläche eines wachsenden Kristalls als Ansammlung "aktiver Zentren" betrachten, die stereoselektiv mit freien Molekülen in der Lösung interagieren, was der Vorstellung der Enzym-Substrat- oder Antikörper-Antigen-Beziehung entspricht ^[59b]. Aus diesen Gründen ist eine Kristallisation im achiralen Fall häufig günstiger als im chiralen. Eine Beeinflussung der Kristallqualität durch den Einsatz der unaufgearbeiteten Kationengemische wurde ebenfalls in Betracht gezogen, doch es zeigte sich, daß die Kristallisationsneigung mit dem reinen Kation sehr viel geringer ist, als mit dem unaufgearbeiteten Kationengemisch.

4.1 Umsetzungen von Kupferiodid mit (1-Phenyl-ethyl)-trimethylammoniumiodid

500 mg Kupferiodid (2,63 mmol) werden mit 300 mg (R)- bzw. (S)-(1-Phenylethyl)trimethylammoniumiodid (1,03 mmol) in 5 ml trockenem Acetonitril etwa 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird heiß filtriert und das Filtrat mit soviel Toluol versetzt bis eine leichte Trübung einsetzt. Über Nacht kristallisieren bei etwa 5°C nadelförmige Kristalle, die außerhalb der Mutterlauge schnell zerfallen. Im kalten Stickstoffstrom sind sie längere Zeit haltbar.

4.1.1 Bis-(R)-(1-Phenylethyl)trimethylammonium-heptaiodopentacuprat(I) · 3 CH₃CN $[(R)-C_{11}H_{18}N]_2[Cu_5I_7 \cdot 2 CH_3CN] \cdot CH_3CN$

Nach mehreren vergeblichen Versuchen, geeignete Einkristalle zu finden, konnte schließlich aus einem Ansatz mit dem R-Enantiomer des Kations ein klarer, farbloser nadelförmiger Kristall der Größe 0,15 mm x 0,03 mm x 0,03 mm herausgesucht und einer erfolgreichen Röntgenstrukturanalyse zugeführt werden.

entaranalyse		% berechnet	% _{gefunden}
	С	20,29	20,05
	н	2,74	2,60
	Ν	4,22	4,05

Kristalldaten	Kristallsystem	Monoklin	
	Raumgruppe	P 2 ₁ (Nr. 4)	
	Gitterkonstanten	a = 1698,0(3) pm b = 861,2(1) pm c = 3123,7(3) pm	β = 97,59(1)°
	Zellvolumen	4527,8(11)·10 ⁶ pm ³	
	Dichte	d _c = 2,432 g⋅cm ⁻³	
	Z	4	

Eleme

Die Qualität des Datensatzes war auch in diesem Fall nicht gut. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe P 2₁ (Nr. 4). Schon die Ergebnisse der Elementaranalysen ließen das gewünschte Anion der Stöchiometrie $[Cu_5I_7 \cdot 2 CH_3CN]^{2-}$ vermuten. Nach der Strukturlösung wurden zwei kristallografisch unabhängige, chirale Anionen dieser Stöchiometrie in der asymmetrischen Einheit gefunden. Interessanterweise liegen vom Anionbaustein beide enantiomeren Konfigurationen nebeneinander vor, obwohl dies von der Raumgruppensymmetrie nicht gefordert ist. Die Struktur ist azentrisch und die vier kristallografisch unabhängigen Kationen liegen nur in einer enantiomeren Form vor. Zusätzlich zu den Acetonitril-Liganden, die an Kupfer koordiniert sind, konnten noch zwei weitere freie Acetonitrilmoleküle lokalisiert werden.

Die Anionen sind pentagonal bipyramidal aus fünf zyklisch flächenverknüpften Tetraedern aufgebaut. I11 und I12 bzw. I21 und I22 bilden die Spitzen der beiden Bipyramiden. Die restlichen lodatome gehören zu den pentagonalen Grundflächen. Drei der fünf Tetraederlücken sind mit Kupferatomen besetzt, wobei ein kurzer Cu-Cu-Abstand von etwa 249 pm resultiert, während die übrigen Cu-Cu-Abstände um 280 pm liegen (s. Tab. 4). Zwei Kupferatome überkappen die leeren Tetraeder auf gegenüberliegenden Seiten der pentagonalen Bipyramide und werden zusätzlich von je einem Acetonitrilmolekül koordiniert. Die beiden kristallografisch unabhängigen Anioneinheiten sind in ihrem Aufbau angenähert spiegelsymmetrisch, d. h. es liegen beide enantiomeren Konfigurationen des chiralen Anionentyps nebeneinander vor. Auf der Verbindungslinie zwischen den Iodatomen I14 und I24 befindet sich ein Pseudosymmetriezentrum, durch das die beiden Anionenbausteine annähernd ineinander überführt werden können (s. Abb. 9).



Abb. 9 Kristallografisch unabhängige Anioneinheiten in der Verbindung $[(R)-C_{11}H_{18}N]_2[Cu_5I_7\cdot 2\ CH_3CN]\cdot CH_3CN$

Cu – Cu	269,3 – 297,2(10) pm und 249,7 – 252,7(10) pm
Cu – N	195,0 – 206,6(6) pm
$Cu - I(\mu^4)$	263,9 – 296,9(9) pm
$Cu - I(\mu^2)$	250,1 – 266,7(9) pm
$I(\mu^2) - I(\mu^2)$	433,3 – 445,9(10) pm und 427,9(9) pm*
$I(\mu^2) - I(\mu^4)$	413,1 – 458,4(9) pm
$I(\mu^4) - I(\mu^4)$	453,2 – 454,0(9) pm und 413,7 – 415,8(9) pm*
I – Cu - I	98,4 – 120,8(3)°

 Tab. 4 Abstände und Winkel (mit gemittelten Standardabweichungen) im Anion der Verbindung [(R)-C₁₁H₁₈N]₂[Cu₅I₇ · 2 CH₃CN] · CH₃CN (* = Abstände zu benachbarten pentagonalen Bipyramiden)

Sowohl die Spitzen, als auch die Grundflächen benachbarter pentagonaler Bipyramiden kommen sich sehr nahe. Die intermolekularen I-I-Abstände zwischen den Spitzen benachbarter Bipyramiden betragen nur 413,7 bzw. 415,8 pm, die Grundflächen zweier benachbarter Bipyramiden sind nur 427,9 pm voneinander entfernt (s. Abb. 10), womit diese I-I-Abstände kürzer sind, als diejenigen innerhalb der pentagonalen Bipyramiden (s. Tab. 4).



Abb. 10 Annäherung der Anioneneinheiten in der Verbindung $[(R)-C_{11}H_{18}N]_2[Cu_5I_7\cdot 2\ CH_3CN]\cdot CH_3CN$

Zwischen den Anionenbausteinen liegen die vier unabhängigen Kationen und zwei freie Acetonitril-Moleküle. Aufgrund der schlechten Qualität des Datensatzes wurde auf eine anisotrope Verfeinerung der Leichtatome verzichtet. Abbildung 11 zeigt die vier kristallografisch unabhängigen Kationen. Wie erwartet, liegen die Kationen nur in einer enantiomeren Form vor. Abstände und Winkel weichen teilweise stark von den erwarteten Werten ab (s. Tab. 5), was nicht mit Verzerrungen der Kationen zusammenhängt, sondern dem Datensatz zuzuschreiben ist.

1	Abstände	W	inkel
N – C	144 – 166(7) pm	C-N-C	84 – 126(4)°
$C - C (sp^2)$	128 – 154(8) pm	C-C-C (sp ²)	111 – 138(5)°
$C - C (sp^3)$	138 – 169(6) pm	C-C-C (sp ³)	106 – 127(5)°

Tab. 5 Abstände und Winkel (mit gemittelten Standardabweichungen) im Kation der Verbindung [(R)- $C_{11}H_{18}N]_2$ [Cu₅I₇ · 2 CH₃CN] · CH₃CN



Abb. 11 Kristallografisch unabhängige Kationen in der Verbindung $[(R)-C_{11}H_{18}N]_2[Cu_5I_7\cdot 2\ CH_3CN]\cdot CH_3CN$

Es konnten auch Kristalle aus den Ansätzen mit dem S-Enantiomer des Kations erhalten werden, allerdings war hier die Kristallqualität noch schlechter, so daß mehrere Versuche, einen geeigneten Kristall für eine Röntgenstrukturanalyse zu finden, vergeblich verliefen. Die Elementaranalysen ließen dieselbe Zusammensetzung wie die eben beschriebene Verbindung vermuten, sie zeigten aber auch erhebliche Abweichungen in den unterschiedlichen Proben, was wahrscheinlich auf den unterschiedlichen Grad des Zerfalls der Proben (evtl. Entweichen von Acetonitril) zurückzuführen ist. Auch die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen konnten wegen der Empfindlichkeit der Substanzen außerhalb der Mutterlauge keinen Aufschluß über die Identität der beiden Verbindungen geben. Interessant ist, daß bei Einsatz des racemischen Kations nicht wie erwartet das Konglomerat der beiden Enantiomere oder ein kristallografisch racemisches Produkt erhalten wird, sondern eine ¹_∞[Cul₂]⁻ Anionenkette vom SiS₂-Typ ^[60].

Wie bereits erwähnt, ist dieser Anionentyp schon mit den optisch inaktiven Kationen 1,2-Dimethylpyridinium^[36], 1,3,5-Trimethylpyridinium^[36] und N-Methyl-2-iodpyridinium^[37] isoliert und strukturell charakterisiert worden. In der Tabelle 6 sind die Abstände und Winkel in diesen Verbindungen vergleichend zu der hier dargestellten Verbindung gegenübergestellt.

Kation	[C ₈ H ₁₂ N] ⁺	[C ₆ H ₇ NI]⁺	[(R)-C ₁₁ H ₁₈ N] ⁺
Cu – Cu	276,0 – 307,4 und	267,1 – 297,8 und	269,3 – 297,2 und
	250,1	247,2	249,7 – 252,7
Cu – N	200,9 - 202,9	200,6 - 201,9	195,0 – 206,6
$Cu - I(\mu^4)$	268,0 - 297,5	267,6 - 293,2	263,9 - 296,9
$Cu - I(\mu^2)$	245,8 - 265,2	249,6 - 269,1	250,1 - 266,7
$I(\mu^2) - I(\mu^2)$	433,4 – 466,8 und	429,5 – 448,8 und	433,3 – 445,9 und
	429,9*	467,3*	427,9*
$I(\mu^2) - I(\mu^4)$	410,6 - 459,6	411, - 463,5 und	413,1 – 458,4
		411,2 - 476,1*	
$I(\mu^4) - I(\mu^4)$	445,4 und	452,3	453,2 – 454,0 und
	424,0*		413,7 – 415,8*
I – Cu – I	98,7 – 119,8	99,0 - 120,1	98,4 - 120,8

Tab. 6 Abstände [pm] und Winkel [°] in Verbindungen mit dem [Cu₅I₇ · 2 CH₃CN] Anionentyp (* = Abstände zu benachbarten pentagonalen Bipyramiden)

Der Vergleich zeigt, daß die Cu-Cu- und die Cu-N-Abstände in ähnlichen Größen vorliegen. Auch die Abstände von Kupfer zu zweifach- und vierfachverbrückenden lodatomen weichen in allen Verbindungen nur geringfügig voneinander ab. Interessanterweise weist die Verbindung mit dem 1-Methyl-2-lod-pyridiniumkation eine andere Verknüpfung der pentagonalbipyramidalen Baugruppen auf. Während sich bei der hier dargestellten Verbindung und der Verbindung mit dem 1,3,5-Trimethylpyridiniumkation die lodatome der Spitzen benachbarter Bipyramiden nahekommen, finden sich in dieser Verbindung kürzere Abstände von einem Iodatom an der Spitze einer Bipyramide zu einem lodatom der Grundfläche einer benachbarten Bipyramide, wodurch auch der Abstand der benachbarten pentagonalen Grundflächen aufgeweitet wird. Vermutlich nimmt das lodatom des Kations dieser Verbindung an der dichten Packung der lodatome teil, so daß die pentagonalen Bipyramiden in eine andere Orientierung zueinander gezwungen werden und die hier diskutierten Unterschiede zu den anderen Verbindungen mit diesem Anionentyp entstehen. Bei der Betrachtung der I-I-Abstände in allen Verbindungen fällt außerdem auf, daß sie teilweise unter den Van-der-Waals-Abständen für I⁻-I⁻ (430 - 450 pm) liegen. Die gebildeten pentagonalen Bipyramiden können annähernd als ein Ausschnitt aus einer dichtesten Kugelpackung der lodatome angesehen werden. Eine pentagonale

Bipyramide entspricht einem Ausschnitt aus einem zentrierten Ikosaeder, welches strukturell eng mit einem zentrierten Kuboktaeder verwandt ist, das wiederum einen Ausschnitt aus einer kubisch-dichtesten Kugelpackung darstellt. Mit dieser Verwandtschaft läßt sich die Bildung und Stabilität dieses Anionentyps erklären.

4.2 Umsetzungen von Kupferiodid mit (1-Cyclohexyl-ethyl)-trimethylammoniumiodid

Im Gegensatz zu den Ansätzen mit dem (1-Phenyl-ethyl)-trimethylammonium-Kation konnten bei den Umsetzungen mit den reinen Enantiomeren des (1-Cyclohexyl-ethyl)-trimethylammoniumiodids keine kristallinen Produkte erhalten werden. Dagegen konnten bei der Umsetzung des Racemats des Kations mit Kupferiodid für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle isoliert werden.

500 mg Kupferiodid (2,63 mmol) werden mit 300 mg (R/S)-(1-Cyclohexylethyl)trimethylammoniumiodid (1,01 mmol) in 5 ml trockenem Acetonitril etwa 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird heiß filtriert und das Filtrat über Nacht bei etwa 5°C stehengelassen. In dieser Zeit bilden sich farblose Kristalle des Produktes.

4.2.1 Bis-(R/S)-(1-Cyclohexyl-ethyl)-trimethylammoniumtetraiododicuprat(I) $\label{eq:lass} [(R/S)-C_{11}H_{24}N]_2[Cu_2I_4]$

Elementaranalyse		% berechnet	% gefunden
	С	27,07	26,99
	Н	4,92	5,11
	N	2,87	2,80

Es wurde ein farbloser quaderförmiger Kristall der Größe 0,2 mm x 0,15 mm x 0,15 mm für die Röntgenstrukturanalyse ausgewählt.

33

Kristalldaten

Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P 1 (Nr. 2)
Gitterkonstanten	$a = 931,8(7) \text{ pm}$ $\alpha = 62,26(2)^{\circ}$ $b = 991,7(4) \text{ pm}$ $\beta = 90,04(3)^{\circ}$ $c = 983,5(2) \text{ pm}$ $\gamma = 77,86(5)^{\circ}$
Zellvolumen	781,3(7)·10 ⁶ pm ³
Dichte	$d_c = 2,073 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Z	1

Die Verbindung kristallisiert zentrosymmetrisch in der triklinen Raumgruppe P $\overline{1}$ (Nr. 2). In der Elementarzelle befinden sich eine isolierte Cu₂I₄-Anioneinheit und zwei Kationmoleküle. Das Anion ist aus zwei trigonal planar koordinierten Kupferatomen aufgebaut, wobei die beiden I₃-Dreiecke über eine gemeinsame Kante miteinander verbunden und ebenfalls nahezu planar sind (s. Abb. 12 und 13). Die Cu-I-Abstände zu den beiden endständigen lodatomen sind mit etwa 251 pm erwartungsgemäß etwas kürzer als zu den verbrückenden lodatomen mit etwa 258 pm. Die I-Cu-I-Winkel liegen dicht beim idealen Winkel von 120° (s. Tab. 7).



Abb. 12 Anion der Verbindung [(R/S)-C₁₁H₂₄N]₂[Cu₂I₄]

Cu – Cu	258,9(2) pm
$Cu - I_t$	250,9(2) pm
$Cu - I(\mu^2)$	257,7(2) – 258,2(1) pm
I – Cu - I	119,73(4) – 120,35(4)°

Tab. 7 Abstände und Winkel im Anion der Verbindung [(R/S)-C₁₁H₂₄N]₂[Cu₂I₄]



Abb. 13 Kationen und Anionen in der Verbindung [(R/S)-C₁₁H₂₄N]₂[Cu₂I₄]

Die Kationmoleküle liegen aufgrund des Inversionszentrums racemisch vor. Sie sind nahezu unverzerrt (s. Abb. 14 und Tab. 8).



Abb. 14 Kation in der Verbindung [(R/S)-C₁₁H₂₄N]₂[Cu₂I₄]

Abstände		Winkel	
N – C	150,0 – 155,1(5) pm	C – N - C	106,6 – 112,6(3)°
C - C	151,1 – 155,8(6) pm	C - C – C	107,0 – 115,8(3)°

Tab. 8 Abstände und Winkel im Kation der Verbindung [(R/S)-C₁₁H₂₄N]₂[Cu₂I₄] (mit gemittelten Standardabweichungen)

In der Literatur sind zahlreiche Verbindungen mit dem Cu₂I₄-Anionentyp bekannt. Diese können in zwei Gruppen unterteilt werden: planare und an den verbrückenden lodatomen gefaltete Anionen. Mit Tetraphenylphosphonium^[25] und Tetraphenylarsoniumkationen ^[19] konnten gefaltete Anionen (Faltungswinkel: etwa 146,5°) gefunden werden. Mit dem Tetraphenylphosphoniumkation ist auch ein planares Anion dieses Typs bekannt ^[25], ebenso mit Tetrabutylammonium ^[18] und Tetrapropylammonium ^[20] als Kation. In Tabelle 9 werden die Abstände und Winkel in Verbindungen mit dem Cu₂I₄²⁻ Anionentyp verglichen.

Kation	Abstände [pm]			Wink	el [°]
	Cu-Cu	Cu-I _t	Cu-l(μ²)	Ι(μ²)-Cu- Ι(μ²)	l(μ²)-Cu-l _t
(R/S)-C ₁₁ H ₂₄ N	258,9	250,9	257,7 - 258,2	119,7	119,9 - 120,4
$N(C_4H_9)_4$	272,6	251,4	256,6 - 259,2	116,2	117,9 - 125,8
N(C ₃ H ₇) ₄	269,8	249,9	257,1 - 258,2	116,9	120,2 - 123,0
$P(C_6H_5)_4$	295,7	249,7	258,0 - 259,5	110,3	122,4 - 127,1
$P(C_6H_5)_4^*$	264,7	247,1 - 248,0	256,2 - 258,8	113,8 - 114,0	121,3 - 124,7
$As(C_6H_5)_4*$	266,3	249,0 - 249,1	257,8 - 261,0	114,2 - 114,4	120,3 - 125,3

Tab. 9 Abstände und Winkel in Verbindungen mit dem $Cu_2 I_4^{2-}$ Anionentyp *) Anion ist entlang $I(\mu^2)$ - $I(\mu^2)$ gefaltet (Faltungswinkel: ~146,5°)

Auffällig ist, daß in der hier gefundenen Verbindung im Gegensatz zu den aus der Literatur bekannten Verbindungen die I-Cu-I-Winkel alle nahezu 120° betragen, egal ob verbrückende oder terminale lodatome beteiligt sind. Ebenfalls ist der Cu-Cu-Abstand mit 258,9 pm etwas kürzer als in den gefalteten und sehr viel kürzer als in den anderen planaren Anionen.

4.3 Umsetzungen von Kupferiodid mit (2-Hydroxy-1-methyl-2-phenyl-ethyl)trimethylammoniumiodid

Bei den Umsetzungen von Kupferiodid mit (2-Hydroxy-1-methyl-2-phenylethyl)-trimethylammoniumiodid konnten sowohl in den racemischen als auch in den enantiomerenreinen Ansätzen kristalline Produkte erhalten werden. Die Kristallisation verläuft in allen Fällen so schnell, daß dabei keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden konnten. In anschließenden Versuchen die Kristallisationsgeschwindigkeit herabzusetzen, zeigte sich, daß für eine Kristallisation des Produktes die Anwesenheit von Acetonitril notwendig ist. Ohne Acetonitril konnten nur die Edukte erhalten werden. In Acetonitril ist das Produkt allerdings so gut löslich, daß schon geringste Mengen zur vollständigen Auflösung des Produktes genügen und beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels ab einer bestimmten Konzentration eine spontane Kristallisation einsetzt. Auch über die Variation der Temperatur konnten keine Kristalle ausreichender Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Versuche zum vorsichtigen Fällen des Produktes aus Acetonitril durch Zugabe eines weniger polaren Lösemittels schlugen ebenfalls fehl. Das Produkt selbst kristallisiert faserartig in feinsten Nadeln (s. Abb. 15) und zerfällt außerhalb der Mutterlauge schnell in die Edukte, so daß keine zuverlässigen Elementaranalysewerte oder Schwingungsspektren des Festkörpers erhalten werden konnten.

Bei einem Versuch, das Produkt der Umsetzung von Kupferiodid mit (+)-(2-Hydroxy-1-methyl-2-phenyl-ethyl)-trimethylammoniumiodid durch Zutropfen von Toluol aus der Acetonitrillösung zu fällen, konnten nach einigen Tagen ohne weitere Toluolzugabe größere nadelförmige Kristalle isoliert werden. Es zeigte sich, daß der Anteil dieser Kristallsorte unter Abnahme der "Kristallwolle" des Primärproduktes zunahm.

37



Abb. 15 Kristalle des Primärproduktes der Umsetzung von Kupferiodid mit (2-Hydroxy-1-methyl-2-phenyl-ethyl)-trimethylammoniumiodid in Acetonitril

Die Kristalle des Sekundärproduktes sind in Gegensatz zum Primärprodukt an der Luft bei Raumtemperatur stabil.

500 mg Kupferiodid (2,63 mmol) werden mit 350 mg (+)-(2-Hydroxy-1-methyl-2-phenylethyl)trimethylammoniumiodid (1,09 mmol) in 5 ml trockenem Acetonitril etwa 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird heiß filtriert und das Filtrat mit soviel Toluol versetzt bis eine leichte Trübung einsetzt. Über Nacht entstehen bei etwa 5°C faserartige, verschlungene nadelförmige Kristalle, die außerhalb der Mutterlauge schnell zerfallen. Nach einiger Zeit bei Raumtemperatur bilden sich diese Kristalle zurück und es entstehen größere nadelförmige farblose Kristalle eines zweiten Produktes, die bei Raumtemperatur auch außerhalb der Mutterlauge stabil sind.

4.3.1 Bis-(+)-(2-Hydroxy-1-methyl-2-phenyl-ethyl)-trimethylammoniumheptaiodopentacuprat(I) $[(+)-C_{12}H_{20}NO]_2 \stackrel{1}{\sim} [Cu_5I_7]$

Elementaranalyse

	% berechnet	% _{gefunden}
С	18,06	18,29
Н	2,53	2,58
Ν	1,76	1,90

Es wurde eine für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristallnadel der Größe 0,2 mm x 0,04 mm x 0,03 mm ausgewählt.

Kristalldaten	Kristallsystem	Monoklin
	Raumgruppe	P 2 ₁ (Nr. 4)
	Gitterkonstanten	a = 1388,42(15) pm
		b = 1030,76(11) pm β = 111,06(0)°
		c = 1470,96(16) pm
	Zellvolumen	1964,5(16)·10 ⁶ pm ³
	Dichte	d _c = 2,696 g⋅cm ⁻³
	Z	2

Die Verbindung kristallisiert in der polaren monoklinen Raumgruppe P 2₁ (Nr. 4). Die asymmetrische Einheit enthält eine $[Cu_5I_7]^{2-}$ Anioneinheit und zwei Kationmoleküle. Der Anionbaustein ist pentagonal bipyramidal aufgebaut. Wie schon in der Verbindung $[(R)-C_{11}H_{18}N]_2[Cu_5I_7 \cdot 2 CH_3CN] \cdot CH_3CN$ sind drei der fünf Tetraederlücken mit Kupfer besetzt, wobei wieder ein kurzer Cu-Cu-Abstand resultiert. Die beiden restlichen Kupferatome überkappen die unbesetzten Tetraeder. Zur Absättigung ihrer Koordinationssphäre wird bei dieser Verbindung kein Lösungsmittelmolekül sondern ein Iodatom aus der pentagonalen Grundfläche einer benachbarten Bipyramide herangezogen (s. Abb. 16), so daß sich eindimensional unendliche Stränge entlang der

kristallografischen b-Achse ausbilden (s. Abb. 17). Vermutlich handelt es sich bei dem Primärprodukt um eine Verbindung mit den Monomereinheiten $[Cu_5I_7 \cdot 2 \text{ CH}_3\text{CN}]^{2^-}$, die durch Austausch der Acetonitril-Liganden durch ein Iodatom einer benachbarten Bipyramide die beschriebenen Polymerstränge in Form einer Helix der Eigensymmetrie 2₁ ausbilden. Es handelt sich in der vorliegenden Verbindung um ein chirales polymeres Anion. Die Abstände und Winkel der zweifach verbrückenden Iodatome sind wie erwartet etwas kürzer als die der dreifach und vierfach verbrückenden. Der kurze Cu-Cu-Abstand ist mit 255 pm etwa 25 pm kürzer als die übrigen. Die I-Cu-I-Winkel weichen etwas vom Tetraederwinkel ab (s. Tab. 10).



Abb. 16 Pentagonal bipyramidale Anionbausteine in der Verbindung [(+)-C₁₂H₂₀NO]₂ ¹/_∞[Cu₅I₇]

Cu3 – Cu5	254,6(3) pm
Cu – Cu	274,3 – 304,8(3) pm
$Cu - I(\mu^4)$	262,8 – 310,7(3) pm
$Cu - I(\mu^3)$	262,9 – 267,4(3) pm
$Cu - I(\mu^2)$	252,3 – 268,2(2) pm
I – Cu - I	100,8 – 120,8(1)°

Tab. 10 Abstände und Winkel (mit gemittelten Standardabweichungen) im Anion der Verbindung $[(+)-C_{12}H_{20}NO]_2 \ _{\infty}^{1}[Cu_5I_7]$



Abb. 17 Anionenstrang in der Verbindung $[(+)-C_{12}H_{20}NO]_2 \stackrel{1}{_{\infty}}[Cu_5I_7]$ (links: Kugelstabmodell; rechts: Polyederdarstellung)

Der Anionenstrang windet sich um die 2₁-Schraubenachse. Die Kationen befinden sich in den Freiräumen zwischen den Strängen (s. Abb. 18).



Abb. 18 Lage des Anionenstranges und der Kationen in der Elementarzelle in der Verbindung [(+)- $C_{12}H_{20}NO$]₂ $^{1}_{\infty}$ [Cu₅I₇]

Die beiden kristallografisch unabhängigen Kationen weisen die (+)-Konfiguration auf, es handelt sich also um eine enantiomerenreine Verbindung (s. Abb. 19). Die Abstände und Winkel in den Kationen zeigen keine Besonderheiten (s. Tab. 11).



Abb. 19 Kristallografisch unabhängige Kationen in der Verbindung [(+)-C₁₂H₂₀NO]¹_∞[Cu₅I₇]

Abs	stände	Wi	inkel
N – C	149 – 158(3) pm	C - N - C	105,3 – 113,4(14)°
O – C	144 – 146(2) pm	C - C - O	105,7 – 112,9(13)°
C – C (sp ²)	135 – 146(3) pm	$C - C - C (sp^2)$	117,5 – 123,6(16)°
C – C (sp ³)	151 – 156(3) pm	C - C - C (sp ³)	107,6 – 114,2(14)°

Tab. 11 Abstände und Winkel (mit gemittelten Standardabweichungen) im Kation der Verbindung $[(+)-C_{12}H_{20}NO]_2 \stackrel{1}{_{\infty}}[Cu_5I_7]$

Es ist bereits eine Verbindung mit diesem Anionentyp bekannt. Mit N-Methyl-2-phenylpyridinium als Kation konnte diese Anionenkette ebenfalls gefunden werden ^[61], allerdings kristallisiert diese Verbindung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe P 2₁/n und damit als Racemat des chiralen Anionenstranges. Ebenso wie bei der hier vorliegenden Verbindung werden die Anionenstränge über die 2₁-Schraubenachsen aus $[Cu_5I_7]^{2-}$ Einheiten erzeugt. Die pentagonal bipyramidalen Monomereinheiten sind in beiden Verbindungen aus fünf zyklisch flächenverknüpften Tetraedern aufgebaut, von denen drei in 1, 2 und 4 Stellung mit Kupfer(I) besetzt sind, so daß ein kurzer Cu-Cu-Abstand resultiert. Die beiden unbesetzten Tetraeder werden auf gegenüberliegenden Seiten der Bipyramide von je einem Kupferatom überkappt. Die vierte Koordinationsstelle dieser Kupferatome wird durch je ein lodatom aus der Grundfläche einer benachbarten Bipyramide besetzt. Es resultieren die eindimensional unendlichen Anionenketten. In Tabelle 12 sind Abstände und Winkel in den Anionen der beiden Verbindungen zum Vergleich gegenübergestellt.

Kation	[(+)-C ₁₂ H ₂₀ NO] ₂	[C ₁₂ H ₁₂ N] ₂ ^[61]
Cu – Cu	254,6 und 274,3 – 304,8 pm	248,9 und 278,9 – 298,3 pm
$Cu - I(\mu^4)$	261,8 – 310,7 pm	266,9 – 292,5 pm
Cu – I(µ³)	262,9 – 267,4 pm	264,0 – 267,0 pm
$Cu - I(\mu^2)$	252,3 – 268,2 pm	252,2 – 265,4 pm
I – Cu - I	100,8 – 120,8°	97,1 – 124,2°

Tab. 12 Abstände und Winkel in den Verbindungen mit dem $\frac{1}{2}$ [Cu₅I₇]²⁻ Anionentyp

Der kurze Cu-Cu-Abstand der beiden flächenverknüpften Cul₄-Tetraeder ist in der Verbindung mit dem N-Methyl-2-phenylpyridiniumkation mit 248,9 pm noch etwas kürzer als in der vorliegenden Verbindung. Die Cu–I(μ^4)-Abstände in der vorliegenden Verbindung zeigen eine wesentlich größere Streuung, dafür liegen die I-Cu-I-Winkel dichter am idealen Tetraederwinkel. Die Cu–I(μ^3)- und Cu–I(μ^2)-Abstände unterscheiden sich in den beiden Verbindungen nur unwesentlich.

Ein <u>Vergleich der schwingungsspektroskopischen Daten</u> gestaltet sich schwierig. Adam ^[61] hatte im FIR-Spektrum der von ihm hergestellten Verbindung einen stark absorbierenden Bereich unterhalb von 180 cm⁻¹ feststellen können, in dem zwei breite Banden bei etwa 170 cm⁻¹ und 130 cm⁻¹ lagen. Die Schulter bei 170 cm⁻¹ wurde einer Cu-I-Valenzschwingung in kantenverknüpften Tetraedern und die breite Bande bei 130 cm⁻¹ einer Cu-I-Valenzschwingung in flächenverknüpften Tetraedern zugeordnet. Auch bei der hier hergestellten Verbindung existiert im FIR-Spektrum ein stark absorbierender Bereich unterhalb 200 cm⁻¹, der von breiten Banden des Kations überdeckt wird. Es können aber bei etwa 175 cm⁻¹ und 135 cm⁻¹ zwei breite Banden, die nur schwach aus dem stark absorbierenden Bereich

Verbindung konnte zusätzlich zu den Banden, die dem Kation zugeordnet werden konnten, keine weiteren Banden entdeckt werden. Adam hatte bei seiner Verbindung eine Bande im Ramanspektrum bei 123,5 cm⁻¹ gefunden ^[61]. Genau in diesem Bereich (124 cm⁻¹) liegt in der Verbindung mit dem chiralen Kation eine starke Bande des Kations, die möglicherweise die Bande des Anions überlagert. Eine genaue Zuordnung der Banden in den Schwingungsspektren solcher Verbindungen ist sehr kompliziert. Die Cu-I-Valenz- und Deformationsschwingungen liegen im Bereich unter 300 cm⁻¹. Je komplexer die Verknüpfung der Cu-I-Einheiten untereinander ist, desto schlechter werden die Zuordnungsmöglichkeiten, was u. a. auch daran liegt, daß nicht nur isolierte Schwingungen angeregt werden, sondern auch ganze Baugruppen schwingen. Eine Zuordnung bei einkernigen Spezies, wie z. B. $Cul_2^{-[62]}$ oder $Cul_3^{2^{-}[24]}$ oder des zweikernigen Anions $Cu_2l_4^{2^{-}[63]}$ und des Anions Cu₄I₆^{2-[8], [9]} ist noch möglich, während bei höherkondensierten Spezies eine genaue Zuordnung unmöglich wird. Die Schwingungsspektren solcher Anionentypen dienen jedoch als fingerprint und können gut mit anderen gleichartigen Anionentypen verglichen werden. Allerdings liegen in allen Verbindungen Cul₄-Tetraeder vor, die sich teilweise nur geringfügig unterscheiden, so daß eine Differenzierung der Spektren nicht immer besonders ausgeprägt ist. Einige Betrachtungen zu schwingungsspektroskopischen Untersuchungen an höherkondensierten Iodocuprat(I)-Verbindungen sind von Herrschaft^[28], Mahdjour^[34] und Muschter^[64] durchgeführt worden. Sie konnten folgende Beobachtungen machen:

Cu-I-Valenzschwingungsbereich für:	
endständige Cu-I-Gruppen	165 – 220 cm ⁻¹
für Cu-I(µ²) in kantenverknüpften Tetraedern	120 – 180 cm ⁻¹
für Cu-I(μ^2) in flächenenverknüpften Tetraedern	≤ 140 cm ⁻¹

Mit dem (-)-Enantiomer konnte dieses Produkt bislang nicht reproduziert werden. Auch aus den racemischen Ansätzen konnten keine geeigneten Kristalle erhalten werden. Ursachen hierfür sind u. a. in der unterschiedlichen Reinheit der Edukte zu suchen. Wie bereits erwähnt, scheint die Kristallisationsneigung stark abhängig von diesem Faktor zu sein.

4.4 Umsetzungen von Kupferiodid mit (1-(1-Naphthyl)-ethyl)-trimethylammoniumiodid

Bei den Umsetzungen von Kupferiodid mit (1-(1-Naphthyl)-ethyl)-trimethylammoniumiodid konnten weder aus den racemischen noch den enantiomerenreinen Ansätzen Kristalle gewonnen werden. Auch durch Veränderungen in den Reaktionsbedingungen (Wahl des Lösungsmittels und des Verhältnisses Kupferiodid zu Kationiodid) konnten keine Produkte isoliert werden.

4.5 Ergebnisse aus den Umsetzungen mit Kupferiodid

Die Umsetzungen der chiralen Kationen mit Kupferiodid gestalteten sich schwierig. Es konnten zwar Umsetzungen beobachtet werden, eine Kristallisation entstandener Produkte war jedoch schwierig oder nicht möglich. Diese Tatsache spricht für die Entstehung chiraler Produkte deren Kristallisationsneigung im Allgemeinen schlechter ist als bei optisch inaktiven Substanzen. Es konnten drei Verbindungen kristallin dargestellt, isoliert und strukturell charakterisiert werden:

$[(R)\text{-}C_{11}H_{18}N]_2[Cu_5I_7\cdot 2\ CH_3CN]\cdotCH_3CN$	9
$[(R/S)-C_{11}H_{24}N]_2[Cu_2I_4]$	10
[(+)-C ₁₂ H ₂₀ NO] ₂ ¹ _∞ [Cu ₅ I ₇]	11

Die Verbindungen **9** und **11** enthalten je nur ein Enantiomer des Kations und sind daher chiral. Interessanterweise liegen in Verbindung **9** mit dem ebenfalls chiralen $[Cu_5l_7 \cdot 2 CH_3CN]^{2-}$ Anion beide enantiomeren Konfigurationen dieses Anionentyps, jedoch kristallografisch unabhängig, nebeneinander vor. Die Verbindung **10** kristallisiert racemisch. Das Anion der Verbindung **11** ist mit achiralen Kationen bereits bekannt. Bei der Darstellung der Verbindung **11** konnte eine kristalline Vorstufe beobachtet werden, die vermutlich den auch schon in Verbindung **9** gefundenen chiralen Anionentyp $[Cu_5l_7 \cdot 2 CH_3CN]^{2-}$ enthält, der als Monomereinheit der Anionenkette der Folgeverbindung **11**

45

angesehen werden kann. Tabelle 13 zeigt einen Vergleich der Abstände und Winkel der Anionen der Verbindungen **9** und **11**.

Verbindung	9	11
Cu – Cu	269,3 – 297,2 pm und 249,7 – 252,7 pm	274,3 – 304,8 und 254,6 pm
Cu – N	195,0 – 206,6 pm	-
$Cu - I(\mu^4)$	263,9 – 296,9 pm	261,8 – 310,7 pm
$Cu - I(\mu^3)$	-	262,9 – 267,4 pm
$Cu - I(\mu^2)$	250,1 – 266,7 pm	252,3 – 268,2 pm
I – Cu - I	98,4 - 120,8°	100,8 – 120,8°

Tab. 13 Abstände und Winkel in den Anionen der Verbindungen 9 und 11

Die pentagonal-bipyramidalen Baugruppen unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Die Cu-Cu-Abstände im isolierten Anion der Verbindung 9 sind etwas kürzer als in der Anionenkette der Verbindung 11. In der Verbindung 11 14 läßt sich ein um pm längerer Bindungsabstand zu einem vierfachverbrückenden lodatom finden. Die Winkel unterscheiden sich in den beiden Verbindungen kaum. Die Vermutung, daß es sich bei der nicht isolierbaren kristallinen Vorstufe um eine Verbindung mit dem gleichen Anionentyp der Verbindung 9 handelt wird durch diesen Vergleich noch bestärkt. Diese Anioneneinheiten polymerisieren wahrscheinlich nach Abspaltung der Acetonitril-Liganden unter Bildung der Anionenkette der Verbindung **11**.